

(11) Número de Publicação: **PT 1484350 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/42 (2011.01) **C08G 18/72** (2011.01)
C09D 175/06 (2011.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2004.05.24	(73) Titular(es): BAYER MATERIALSCIENCE AG 51368 LEVERKUSEN	DE
(30) Prioridade(s): 2003.06.06 DE 10325669		
(43) Data de publicação do pedido: 2004.12.08	(72) Inventor(es): REINHARD HALPAAP JORG TILLACK CHRISTOPH IRLLE MEIKE NIESTEN BERND-PETER DIETRICH	DE DE ES DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2011.10.05 245/2011	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 - 3º D 1250-148 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **VERNIZ TRANSPARENTE DE PUR FOTORRESISTENTE**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A NOVOS AGENTES DE REVESTIMENTO DE POLIURETANO BICOMPONENTE ISENTO DE SOLVENTES PARA A PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS RESISTENTES AO AMARELECIMENTO DE GRANDE QUALIDADE E A UM PROCESSO DE PREPARAÇÃO.

RESUMO**"VERNIZ TRANSPARENTE DE PUR FOTORRESISTENTE"**

A presente invenção refere-se a novos agentes de revestimento de poliuretano bicomponente isento de solventes para a preparação de revestimentos resistentes ao amarelecimento de grande qualidade e a um processo de preparação.

DESCRIÇÃO

"VERNIZ TRANSPARENTE DE PUR FOTORRESISTENTE"

A presente invenção refere-se a novas misturas aglutinantes de poliuretano bicomponente isento de solventes para a preparação de revestimentos resistentes ao amarelecimento de grande qualidade ou peças moldadas e um processo para a preparação destes.

Os sistemas de poliuretano (sistemas PUR) e a utilização destes na preparação de peças moldadas e revestimentos são conhecidos em geral e encontram-se descritos, por exemplo na *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol A21, Polyurethanes, Dieterich, Uhlig, 1992 p. 665-716.

Devido aos problemas levantados pelos compostos orgânicos voláteis (COV), os sistemas de PUR isentos de solventes e de dissociados revestem-se de grande interesse, uma vez que depois de aplicados podem curar em grande parte sem emissão de componentes voláteis. Além disso, deste modo é possível revestir substratos sensíveis aos solventes. As misturas aglutinantes isentas de solventes são solicitadas principalmente em aplicações que exigem uma camada espessa, tanto por motivos ecológicos como também porque é impossível a emissão completa do solvente com formação simultânea de uma camada homogênea, isenta de bolhas.

Peças moldadas maciças podem ser preparadas segundo processos conhecidos em geral como moldagem manual ou o processo RIM (*Reaction-injection-molding*). É especialmente

vantajosa para a preparação de revestimentos de grande espessura a tecnologia designada *In-Mould-Casting* (IMC), na qual os componentes do revestimento são aplicados sobre o objecto que se pretende revestir num molde e deixados curar. O brilho superficial do substrato revestido pode ser posteriormente melhorado por meio de polimento. As grandes vantagens da tecnologia IMC residem nos rápidos tempos de processamento e numa perda muito reduzida da matéria-prima.

É especialmente importante no revestimento transparente, por exemplo na indústria automóvel ou de mobiliário, a resistência aos riscos, elevado brilho e uma tendência especialmente reduzida para o amarelecimento do aglutinante. Neste aspecto, os vernizes com uma temperatura de transição vítrea $>70^{\circ}\text{C}$ são especialmente vantajosos, uma vez que podem ser processados mecanicamente, por exemplo, por meio de polimento.

De acordo com a EP-A 0 943 637 e a 0 978 523 são descritos revestimentos de poliuretano transparentes com um $T_g >70^{\circ}\text{C}$, à base de diisocianatos e/ou poliisocianatos em combinação com poliéter-polióis e/ou poliéster-polióis e eventualmente álcoois multifuncionais de baixo peso molecular. Para além disso, expõe-se nos documentos mencionados que o componente poliols deve possuir uma funcionalidade hidroxilo média >3 a fim de atingir um T_g de valor equivalente. Contudo a sensibilidade ao amarelecimento destes é desvantajosa, pelo que não são adequados para o revestimento de substratos fotorresistentes de alta qualidade.

A EP-A 0 693 512 apresenta a preparação de revestimentos de poliuretano fotorresistentes, resistentes

à fricção e isentos de solventes por meio da utilização de misturas de HDI-poliisocianatos com isocianurato-poliisocianatos à base de diisocianatos cicloalifáticos. São divulgados como componentes reactivos aos isocianatos para reticulação os compostos de poli-hidroxiolo do tipo poliéster, poliéter, policarbonato ou poliéstercarbonato assim como óleo de rícino e derivados.

O objecto da presente invenção consiste então na apresentação de uma mistura aglutinante de aplicação sem solventes e que produz revestimentos sem amarelecimento, políveis posteriormente, com dureza suficiente ($T_g > 70$ °C).

Foi possível descobrir agora que misturas de hexametilendiisocianato (HDI) à base de poliisocianatos com poliisocianatos à base de poliisocianatos cicloalifáticos em combinação com misturas de poliols isentas de grupos éter de uma funcionalidade OH média < 3 à base de compostos de poli-hidroxiolo de baixo peso molecular e poliéster-polióis de ácidos carboxílicos aromáticos produzem camadas de verniz especialmente pouco susceptíveis de amarelecer com $T_g > 70$ °C.

O objecto da invenção consiste em misturas aglutinantes que contêm

A) um componente poliisocianato com uma viscosidade a 23 °C entre 2.000 e 150.000 mPa, um teor de NCO de 14 a 23 % em peso e uma funcionalidade NCO estimada de pelo menos 2,8 contendo

A1) 40 a 80 % em peso de um ou vários poliisocianatos à base de hexametilendiisocianato (HDI) com um teor de NCO de 16 a 24 % em peso assim como

A2) 20 a 60 % em peso de um ou vários poliisocianatos à base de diisocianatos cicloalifáticos com um teor de NCO de 10 a 22 % em peso,

B) um componente polioliol com uma funcionalidade OH média <3 , uma viscosidade a 23 °C de 5.000 a 150.000 mPa assim como um índice de hidroxilo de 400 a 700 mg KOH/g que contém

B1) 50 a 80 % em peso de um ou vários poliéster-polióis isentos de grupos éter, à base de ácidos carboxílicos aromáticos, com uma funcionalidade OH média <3 , um índice de hidroxilo entre 200 e 500 mg KOH/g e um peso molecular médio de 200 a 900 g/mol assim como

B2) 20 a 50 % em peso de um ou vários compostos hidroxifuncionais isentos de grupos éter, diferentes dos compostos do componente B1), com uma funcionalidade OH média de pelo menos 1,8 e

Um peso molecular médio M_n entre 32 e 1.000 g/mol,

C) eventualmente um ou vários catalisadores

D) eventualmente adjuvantes e/ou aditivos.

As quantidades dos componentes A1) e A2) ou B1) e B2) são preferencialmente escolhidas de forma a perfazerem 100 % em peso.

Um outro objecto da invenção consiste num processo para a preparação das misturas aglutinantes de acordo com a presente invenção, nas quais os componentes A) a D) são eventualmente misturados a uma temperatura elevada.

Um outro objecto da invenção consiste na utilização das misturas aglutinantes de acordo com a presente invenção para a preparação de corpos moldados e revestimentos.

O componente A) apresenta preferencialmente uma funcionalidade NCO média de 3 a 5.

No caso dos poliisocianatos A1), são poliisocianatos com grupos alofanato, biureto, isocianurato, iminoxadiazindiona, oxadiazintriona, uretdiona e/ou uretano à base de HDI, com uma viscosidade a 23 °C entre 100 e 12.000 mPa, um teor de grupos isocianato entre 16 e 24 % em peso e um teor de monómero HDI inferior a 0,5 % em peso.

Estes encontram-se descritos, por exemplo em Laas et al., *J. Prakt. Chem.* 336, 1994, 185-200, EP-A 0 798 299 e DE-A 167 066 6.

De preferência, os poliisocianatos do componente A1) são poliisocianatos à base de HDI do tipo referido anteriormente com estrutura uretediona, alofanato, isocianurato e/ou iminoxadiazintriona, que apresentam a 23 °C uma viscosidade entre 100 e 1.600 mPa e um teor de grupos isocianato entre 18 e 24 % em peso.

Com especial preferência, os poliisocianatos do componente A1) são poliisocianatos HDI do tipo referido anteriormente com grupos isocianurato e/ou iminoxadiazindiona, com uma viscosidade a 23 °C entre 300 e 1.400 mPa e com um teor de grupos isocianato entre 20 e 24 % em peso.

No caso dos poliisocianatos do componente A2), são os poliisocianatos à base de diisocianatos cicloalifáticos

contendo grupos alofanato, biureto, isocianurato, uretediona e/ou uretano, com um teor de grupos isocianato entre 10 e 22 % em peso e um teor de diisocianatos monoméricos inferior a 0,5 % em peso, encontrando-se estes poliisocianatos em estado sólido a 23 °C ou apresentando uma viscosidade superior a 200.000 mPa. A título de exemplo podem ser apontados, no presente contexto, como diisocianatos cicloalifáticos 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI), 2,4'-diisocianatodíciclo-hexilmetano e 4,4'-diisocianatodíciclo-hexilmetano, 1,3-diisocianatociclohexano e 1,4-diisocianatociclohexano, 2(4)-metil-1,3-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano e 1,4-diisocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano assim como misturas facultativas destes diisocianatos.

Preferencialmente, os poliisocianatos do componente A2) são compostos do tipo referido com grupos isocianato que são conhecidos em si e são descritos a título de exemplo em Laas et al., *J. Prakt. Chem.* 336, 1994, 185-200 e na literatura original citada.

Com especial preferência, os poliisocianatos do componente A2) são poliisocianatos do tipo presentemente descrito à base de IPDI e/ou 2,4'-diisocianatodíciclo-hexilmetano e 4,4'-diisocianatodíciclo-hexilmetano com um teor de grupos isocianato entre 13 e 19 % em peso.

São muito especialmente preferidos os poliisocianatos do componente A2) do tipo presentemente descrito à base de

IPDI com um teor de grupos isocianato entre 15 e 18 % em peso.

No caso dos isocianatos de base dos componentes A1) e A2) é irrelevante se estes são preparados segundo o processo com fosgênio ou isento de fosgênio.

O componente polioliol B) possui uma funcionalidade OH média $<3,0$, de preferência entre 2,0 e 2,5, uma viscosidade a 23 °C de 5.000 a 150.000 mPa, de preferência 10.000 a 100.000 mPa, com especial preferência 10.000 a 70.000 mPa e um índice de hidroxilo médio entre 400 e 700 mg KOH/g, de preferência 450 a 650 mg KOH/g.

Faz parte dos poliéster-polióis isentos de grupos éter do componente B1), adequados para o componente polioliol B), aqueles com uma funcionalidade OH média $<3,0$, de preferência 2,0 a 2,5, com um índice de hidroxilo de 200 a 500 mg KOH/g, de preferência 200 a 400 mg KOH/g e um peso molecular médio entre 200 e 900 g/mol, de preferência 200 a 750 g/mol, tal como pode ser preparado de modo conhecido, por meio de reacção de álcoois polivalentes com quantidades excedentárias de ácidos carboxílicos polivalentes, anidridos de ácido carbónico, lactonas ou ésteres de ácido policarboxílico de álcoois C₁-C₄ de baixo peso molecular.

Para a preparação de poliéster-polióis do componente B1) são utilizados um ou vários ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes ou respectivos derivados anidrido, lactona ou éster, eventualmente misturados com um ou vários ácidos carboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos polivalentes ou respectivos derivados. São especialmente adequados compostos com um peso molecular médio entre 118 e 300 g/mol e uma funcionalidade carboxilo média ≥ 2 , como por

exemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico,

Ácido tereftálico, ácido trimelítico, anidrido do ácido ftálico, ácido tetra-hidroftálico, ácido maleico, anidrido do ácido maleico, éster dimetílico do ácido tereftálico ou éster bis-glicólico do ácido tereftálico ou respectivos derivados anidrido, lactona ou éster. São preferidas misturas de ácido adípico e ácido isoftálico.

Para a preparação destes poliéster-polióis os álcoois polivalentes adequados preferidos são os que possuem um peso molecular médio de 62 a 400 g/mol, como por exemplo 1,2-etandiol, 1,2-propandiol e 1,3-propandiol, os isómeros butandiol, pentandiol, hexandiol, heptandiol e octandiol, 1,2-ciclohexandiol e 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propantriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-(bis(hidroximetil)-1,3-propandiol. São preferidos 1,3-butandiol, neopentilglicol e/ou trimetilolpropano.

Para a preparação dos poliéster-polióis, os ácidos carboxílicos polivalentes referidos e/ou respectivos derivados anidrido, lactona ou éster e álcoois polivalentes podem ser policondensados sem catalisador ou eventualmente na presença de catalisadores de esterificação, adequadamente numa atmosfera de gás inerte, como por exemplo, azoto, dióxido de carbono, hélio, argon na massa em fusão a temperaturas entre 150 e 220 °C, de preferência 180 a 220 °C eventualmente sob pressão reduzida até atingir o índice de acidez desejado, que é vantajosamente inferior a 10, de preferência inferior a 5 mg KOH/g. São indicados

como catalisadores de esterificação, por exemplo, catalisadores de ferro, cádmio, cobalto, chumbo, zinco, antimónio, magnésio, titânio e de zinco sob a forma de metais, óxidos metálicos ou sais metálicos. A policondensação pode, contudo, ser efectuada em fase líquida, na presença de diluentes e/ou solventes, como por exemplo benzeno, tolueno, xileno ou clorobenzeno, para destilação azeotrópica da água de condensação.

O componente B2) hidroxifuncional isento de grupos éter contém um ou vários compostos hidroxilo diferentes dos compostos de B1), com um peso molecular médio de 32 a 1.000 g/mol, uma funcionalidade OH média de pelo menos 1,8, preferido 1,8 a 6,0. Estes são álcoois monovalentes ou polivalentes de baixo peso molecular ou polióis à base de poliéster de elevado peso molecular em conformidade com o presentemente descrito.

A título de exemplo, podem ser empregues compostos hidroxilo de baixo peso molecular, com peso molecular entre 32 e 350 g/mol como 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,2-pentandiol, 1,3-pentandiol, 1,4-pentandiol, 2,3-pentandiol, 1,5-pentandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2-butil-2-etil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol-1,8-octandiol, α,ω -alcandiol de elevado peso molecular com 9 a 18 átomos de carbono, ciclohexandimetanol, ciclohexandiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, 1,2,6-hexantriol, bis(trimetilolpropano), pentaeritrito, manitol ou metilglicósido. Proporcionalmente mas menos preferencial, podem também ser utilizados álcoois monovalentes, como por exemplo metanol, etanol, propanol ou butanol.

Os polióis à base de poliésteres de elevado peso molecular do componente B2) podem ser preparados por exemplo a partir dos álcoois de baixo peso molecular citados em B1) como lactonas, como por exemplo, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, γ -valerolactona e δ -valerolactona, 3,5,5-trimetilcaprolactona e 3,3,5-trimetilcaprolactona ou misturas facultativas destas lactonas.

Os compostos preferidos dos componentes B2 são trimetilolpropano, 2-butil-2-etil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, ciclohexandimetanol, 1,2-propandiol e/ou 2,2-dimetil-1,3-propandiol (neopentilgliol) bem como misturas facultativas destes.

São especialmente preferidos o ciclohexandimetanol, 1,2-propandiol e/ou 2,2-dimetil-1,3-propandiol, bem como misturas destes.

São especialmente preferidos como compostos do componente B2 as misturas de ciclohexandimetanol e 1,2-propandiol.

Declara-se expressamente que a utilização de compostos que contêm grupos éter, como por exemplo óxido de polialquileno poliéter-polióis como componente do componente B), não é efectuada no sentido da presente invenção.

Nas misturas aglutinantes de acordo com a presente invenção utilizam-se os componentes A) e B) numa proporção de grupos NCO para OH de 0,7 a 1,5, de preferência 0,9 a 1,1, com especial preferência 1,0.

Os catalisadores C) que podem eventualmente ser utilizados são os compostos conhecidos em si na química dos poliuretanos para acelerar a reacção NCO/OH (cf. "Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag, Munique - Viena, 1984, p. 97-98).

Por exemplo estes podem ser: Aminas terciárias como trietilamina, piridina, metilpiridina, benzildimetilamina, N,N-endoetilenopiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-di-metilpiperazina ou sais metálicos como cloreto de ferro(III), cloreto de zinco, 2-etilcaproato de zinco, octoato de estanho (II), etilcaproato de estanho (II), palmitato de estanho(II), dilaurato de dibutilestanho(IV) e glicolato de molibdénio ou misturas facultativas destes catalisadores. Os compostos do componente C) utilizados preferencialmente são compostos de estanho e aminas terciárias.

O componente catalisador C), se preponderante, é utilizado em quantidades de 0,001 a 5 % em peso, de preferência 0,01 a 1 % em peso relativamente à quantidade dos componentes individuais A) e B).

Adjuvantes e aditivos D) eventualmente incluídos, por exemplo substâncias tensioactivas, antiaglomerantes internos, agentes de carga, pigmentos, agentes ignífugos, agentes anti-hidrólise, microbicidas, agentes de controlo do fluxo, antioxidantes, como 2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol, absorventes de UV do tipo 2-hidroxifenil-benzotriazol ou fotoprotectores do tipo dos compostos HALS substituídos ou não-substituídos no átomo de azoto, como Tinuvin® 292 e Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH,

Lampertheim, DE) ou outros estabilizantes comerciais como os descritos, por exemplo, em "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996 e "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, p. 181-213) ou misturas facultativas destes compostos.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, a preparação da mistura aglutinante de acordo com a presente invenção e eventualmente a aplicação desta e eventualmente a cura decorre segundo o processo de moldagem por injeção e reacção em moldes fechados, por exemplo, para a preparação de corpos moldados. É igualmente preferido, neste contexto, o facto de se tornar desnecessário, com a técnica mencionada, um forma fechada, podendo-se então aplicar directamente a mistura aglutinante pronta a aplicar sobre um substrato apropriado, por exemplo, metal, vidro, madeira ou plástico e eventualmente curar com aplicação de calor. Estes revestimentos curados podem ser posteriormente processados por processos mecânicos, como por exemplo, polimento.

Os substratos adequados para revestimento com as misturas aglutinantes de acordo com a presente invenção são, em especial, metal, vidro, madeira ou plástico. São especialmente adequados para o revestimento de elementos estruturais ferroviários, como, por exemplo, revestimentos de painéis de instrumentos, portas ou outras superfícies, volantes ou semelhantes que eventualmente apresentam um ou vários painéis de madeiras preciosas revestidos.

Exemplos:

Todos os valores percentuais encontram-se indicados em percentagem em peso (% em peso), excepto quando indicado em contrário.

A determinação do teor de NCO das resinas descritas nos exemplos e exemplos comparativos foi realizada por meio de titulação de acordo com a norma DIN 53.185

As viscosidades foram determinadas a 23 °C com um viscosímetro rotativo (velocidade 40 s⁻¹) (ViscoTester® 550, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe)

A temperatura de transição vítrea T_g foi determinada por meio de DSC (Differential Scanning Calorimetric) com um Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A medição do amarelecimento dos revestimentos preparados foi efectuada por meio da aplicação da mistura aglutinante por meio de um dispositivo aplicador sobre placas de suporte fotorresistentes brancas e subsequente aplicação de calor a 100 °C durante 5 minutos. As placas foram depois guardadas durante 24 horas a 23 °C e depois temperadas durante 7 dias a 90 °C. Determinou-se o valor delta-E como escala do amarelecimento por meio de medições CIELAB segundo a norma DIN 6174 e DIN 6176 ou ISO DIS 7724 parte 3 antes e depois do condicionamento térmico.

Exemplo 1:

Preparação do poliisocianato do tipo A)

Poliisocianato A1-I:

O poliisocianato HDI com grupos isocianurato A1-I foi elaborado de acordo com a EP-A 330 966, exemplo 11, empregando-se 2-etil-hexanol, em vez de 2-etil-1,3-hexadiol

como solvente catalisador. Após separação do HDI monomérico excedentário por destilação em camada fina, obteve-se um poliisocianato HDI com um teor de NCO de 22,9%, uma viscosidade de 1.200 mPa a 23 °C e uma funcionalidade NCO de 3,1 (estimado a partir do teor de NCO e peso molecular médio; determinado por medição GPC).

Poliisocianato A1-II:

4.000 g (23,8 mol) hexametilenodiisocianato (HDI) foram aquecidos num agitador com balão de quatro gargalos e 6 litros de capacidade com refrigerador de refluxo, doseador para o catalisador, termómetro interno e admissão de gás primeiro a 60 °C e foram libertados por meio de agitação durante uma hora a 20 mbar dos gases dissolvidos. Seguidamente, arejou-se com azoto e com agitação e introdução de uma corrente de azoto mediante adição por porções de uma solução a 50 % em peso de hidrogenofluoreto de tetrabutílfosfónio, $n\text{-Bu}_4\text{P}^+ [\text{HF}_2]^-$, em isopropanol/metanol (2:1) iniciou-se a trimerização, aumentando-se a temperatura cerca de 1-2 °C. A evolução da reacção foi monitorizada por meio de controlo refractométrico do índice de refração a 20 °C ($n_{\text{D}}(\text{start}) = n_{\text{D}}(\text{HDI}) = 1,4523$ a 20 °C) com um GPR 11-37 da Index Instruments, RU. Assim que se atinge a conversão de NCO desejada ($n_{\text{D}20}(\text{Stopp}) = 1,4600$), a reacção foi interrompida por meio de adição de 0,48 g de uma solução a 60% em peso de ácido p-toluenossulfónico em isopropanol por cada grama utilizado da solução catalisadora referida. O processamento do produto bruto obtido foi efectuado por meio de destilação em camada fina, num evaporador de camada fina de laboratório tipo destilador molecular, a 0,2 mbar de vácuo e a uma temperatura do meio térmico no destilador

preliminar e no destilador principal de 130 ou 150 °C. Obteve-se um poliisocianato cp, grupos isocianurato e iminoxadiazindiona com um teor de NCO de 23,7 %, uma viscosidade de 65 mPa (23 °C), um teor monomérico de HDI inferior a 0,15 % e uma funcionalidade NCO média de 3,2 (estimado a partir do teor de NCO e peso molecular médio; determinado por medição GPC).

Poliisocianato A2-I:

4.000 g de IPDI foram desgaseificados a 40 °C sob vácuo e misturados sob atmosfera de N₂ com 25 g de uma solução a 5% em peso de hidróxido de trimetilbenzilamónio em n-butanol/metanol (9:1) e feitos reagir a 70 °C até o teor de NCO atingir 30 %. A reacção foi interrompida por meio de adição de 5 g de uma solução a 25 % em peso de éster dibutílico de ácido fosfórico em IPDI e foi agitada durante 1 h a 60 °C. O IPDI monomérico foi depois separado por meio de destilação em camada fina entre 180 e 190 °C e a 0,2 mbar, obtendo-se 1.600 g de uma resina sólida com um teor de NCO de 16,7 % e uma funcionalidade média de NCO de 3,3 (estimado a partir do teor de NCO e peso molecular médio; determinado por medição GPC).

Poliisocianato A2-II:

2.620 g de 4,4'-diisocianatodieciclo-hexilmetano foram trimerizados a 60 °C com 6 g de uma solução a 10 % em peso de hidróxido de trimetilbenzilamónio em 2-etil-hexanol:metanol (5:1) até um teor de NCO de 26,8 %. Para terminar a reacção de trimerização adicionaram-se 0,5 g de bis(2-etil-hexilfosfato). A solução bruta transparente foi então misturada com 130 g de um isocianuratopoliisocianato a base de HDI, obtido segundo o exemplo 12 da EP-A 330 966,

misturada e destilada a 200 °C e 0,15 mbar por meio de destilação em camada fina de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano monomérico. Obteve-se uma resina sólida, clara, ligeiramente amarelada, com um teor de NCO de 15,1 %, um ponto de fusão de 100 °C, um teor de diisocianato monomérico <0,2% e uma funcionalidade NCO média de 3,5 (estimado a partir do teor de NCO e peso molecular médio; determinado por medição GPC).

Poliisocianato do tipo A):

Os poliisocianatos sólidos do tipo A2) à base de diisocianatos cicloalifáticos forma fragmentados de modo grosseiro e colocados num reactor à temperatura ambiente em conjunto com o poliisocianato HDI líquido do tipo A1) sob atmosfera de N₂. Para dissolver a resina sólida e homogeneizar a mistura aqueceu-se entre 100 e 140 °C e agitou-se até se obter uma solução quase transparente. Em seguida arrefeceu-se a 50 °C e filtrou-se através de um filtro de 200 µm.

Deste modo prepararam-se os seguintes poliisocianatos.

Poliisocianato A-I

Mistura de 70 % em peso de trimerizado de HDI A1-I e 30 % em peso de trimerizado IPDI A2-I, teor de NCO: 21,2 %, viscosidade a 23 °C 20.000 mPa, funcionalidade NCO: 3,2

Poliisocianato A-II:

Mistura de 60 % em peso de trimerizado de HDI A1-I e 40 % em peso de trimerizado IPDI A2-I, teor de NCO: 20,3 %, viscosidade a 23 °C 140.000 mPa, funcionalidade NCO: 3,2

Poliisocianato A-III:

Mistura de 70 % em peso de trimerizado de HDI A1-I e 30 % em peso de trimerizado IPDI A2-I, teor de NCO = 21,7 %, viscosidade a 23 °C 12.100 mPa, funcionalidade NCO: 3,2

Poliisocianato A-IV:

Mistura de 60 % em peso de trimerizado de HDI A1-II e 40 % em peso de trimerizado IPDI A2-I, teor de NCO: 21,1 %, viscosidade a 23 °C 46.000 mPa, funcionalidade NCO: 3,2

Poliisocianato A-V:

Mistura de 70 % em peso de trimerizado de HDI A1-I e 30 % em peso de trimerizado diciclo-hexilmetanodiisocianato A2-II, teor de NCO = 20,8 %, viscosidade a 23 °C 19.800 mPa, funcionalidade NCO: 3,3

Poliisocianato A-VI:

Pré-polímero de IPDO e um trimetilolpropano iniciado óxido de propileno polioliol, índice de OH 878 ((Poliéter V250, Bayer AG, Leverkusen).

No espaço de uma hora adicionaram-se gota a gota sob agitação a 80 °C 13 g de poliéter V250 a 87 g de IPDO, sendo a proporção de NCO para OH igual a 3,8. Depois de concluir a adição, a reacção foi completada durante 2 horas à mesma temperatura, até se atingir o valor de NCO teórico de 24,4 %.

O pré-polímero possuía um teor de NCO de 24,4 %, uma viscosidade a 23 °C de 13.100 mPa e um teor de IPDI livre de 11,7 %.

Poliisocianato A-VII:

Mistura de 70 % em peso de trimerizado de HDI-uretediona (preparado segundo o exemplo 2 da EP-A 0377177,

teor de NCO = 22,5 %, viscosidade a 23 °C 170 mPa, funcionalidade NCO de GPC e teor de NCO: 2,5) e 70 % em peso de trimerizado de IPDI A2-I, teor de NCO 20,0 %, viscosidade a 23 °C 3.000 mPa, teor de monómeros < 0,5 %, funcionalidade NCO: 2,7.

Exemplo 2:

Preparação do polioliol do tipo B)

Poliéster do tipo B1)

Os reagentes para a preparação do poliéster foram doseados num reactor equipado com agitador, aquecimento, controlo automático da temperatura, admissão de azoto, coluna, separador de água e recipiente receptor e foram aquecidos sob agitação e admissão de azoto a 200 °C sem que a temperatura na cabeça ultrapassasse os 103 °C. Depois de concluída a destilação das quantidades teoricamente calculadas da água da reacção, o separador de água foi substituído por uma ponte de destilação e a mistura reaccional foi agitada a 200 °C até a temperatura na cabeça da coluna baixar para menos de 90 °C. A coluna foi removida e o produto foi condensado até atingir um índice de acidez de <5 mg KOH/g.

Quadro 1:

Poliéster B1-I a B1-IV (quantidades indicadas em partes em peso)

Composição	B1-I	B1-II	B1-III	B1-IV
Trimetilolpropano	20,55	19,02	19,57	19,44
1,3-butandiol	24,90	23,05	23,71	23,55

Neopentilglicol	14,82	13,80	14,11	14,02
Ácido adípico	53,74	0	20,10	10,3
Ácido isoftálico	0	56,35	35,00	45,00
Água da reacção	-13,3	-12,22	-12,49	-12,31
Valores de referência:				
Funcionalidade média	2,7	2,7	2,7	2,7
Índice OH (-)	314	281	287	294
viscosidade 23° C (mPa.s)	4.000	i. m.	i. m.	i. m.

i. m. impossível medir, viscosidade à temperatura ambiente demasiado elevada (> 300.000 mPa)

Preparação do polioliol do tipo B

Seguidamente, o poliéster presentemente preparado foi misturado a 100 °C com álcoois (B2) de acordo com o quadro seguinte e agitado durante 2 h a 100 °C.

Quadro 2:

Polióis B1-I a B-IV (quantidades indicadas em partes em peso)

Composição	B-I	B-II	B-III	B-IV
Poliéster B1-I	53,9			
Poliéster B1-II		53,9		

Poliéster B1-III			66,9	
Poliéster B1-IV				66,9
Trimetilolpropano	9,2	9,2		
2-Butil-2-Etil-1,3-Propandiol	17,4	17,4		
2,2,4-Trimetil-1,3-pentanediol	19,5	19,5		
Ciclo-hexanodimetanol			23,15	23,15
1,2-propandiol			9,93	9,93
<hr/>				
Valores de referência				
<hr/>				
Funcionalidade média	2,4	2,4	2,5	2,5
Índice OH	512	538	518	515
Viscosidade a 23° C (mPa)	1.900	37.000	14.400	38.800

Poliol B-V

Mistura de poliol com um índice OH de 657 e uma viscosidade a 23 °C de 10.600 mPa constituída por 50 % em peso de um óxido de propileno poliol iniciado com trimetilolpropano, com um índice de OH 878 e uma viscosidade a 23 °C de 6.100 mPa (poliéter V 250, Bayer AG, Leverkusen), 25 % em peso de um óxido de propileno poliol iniciado com etilenodiamina, com um índice de OH de 792 e uma viscosidade a 23 °C de 33.000 mPa (poliéter E 810, Bayer AG, Leverkusen) e 25 % em peso de um poliéster poliol à base de ácido adípico, dietilenoglicol e trimetilolpropano com um índice de OH de 60, uma

funcionalidade de OH média de 2,7 (Desmophen 2015W, Bayer AG, Leverkusen)

Poliol B-VI

Poliéster polioliol à base de anidrido do ácido ftálico, etilenoglicol e trimetilolpropano, sólido a 23 °C, com um índice de OH de 386 e uma funcionalidade média de 3,4.

Poliol B-VII

Poliéster polioliol com um índice de OH de 60 e uma funcionalidade média de 2,7, à base de ácido adípico, dietilenoglicol e trimetilolpropano, viscosidade a 75 °C igual a 1.000 mPa (Desmophen® 2015W, Bayer AG Leverkusen).

Exemplo 3:

Revestimentos (de acordo com a presente invenção)

100 g do polioliol do tipo B) foram misturados com 100 ppm (relativamente à totalidade da formulação) de DBTL como catalisador sob agitação. Depois todos estes componentes de polioliol, os componentes de poliisocianato do tipo A) e todos os dispositivos necessários à aplicação foram aquecidos a 50 °C antes de serem misturados os dois componentes. O agente de revestimento obtido foi aplicado com um dispositivo aplicador de 800 µm sobre uma placa de vidro e deixado curar durante 5 minutos a 100 °C.

Quadro 3:

Agente de revestimento 3-1 a 3-7 (quantidades indicadas em partes em peso)

Exemplo	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Poliol B-II	100						
Poliol B-III		100	100			100	100
Poliol B-IV				100	100		
Poliisocianato A-I	190	183		182			
Poliisocianato A-II			185		184		
Poliisocianato A-III						162	
Poliisocianato A-IV							185
DBTL (ppm)	100	100	100	100	100	100	100
T_g (°C)	75	76	86	78	81	71	81
Índice de amarelecimento após armazenagem 7d/90 °C	1,09	0,99	0,57	1,26	0,95	0,34	0,39
Aspecto	transp	transp	transp	transp	transp	transp	transp

Os revestimentos de acordo com a presente invenção 3-1 a 3-7 são transparentes e caracterizam-se por um elevado T_g (>70 °C) e superfícies lisas, simultaneamente com tendência muito reduzida para o amarelecimento ($\Delta E < 1,5$).

Exemplo 4:**Revestimentos (comparação)**

O polioli em questão foi misturado com DBTL como catalisador sob agitação e aquecido a 50 °C. Depois o componente de poliisocianato temperado igualmente a 50 °C foi adicionado sob agitação. Seguidamente, o agente de revestimento obtido foi aplicado com um dispositivo aplicador de 800 µm sobre uma placa de vidro e deixado curar durante 5 minutos a 100 °C.

Quadro 4:

Agente de revestimento 4-1 a 4-5 (quantidades indicadas em partes em peso)

Exemplo	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
Polioli B-I					100
Polioli B-III				100	
Polioli B-V	100				
Polioli B-VI			100		
Polioli B-VII		100			
Poliisocianato A-I		21,4	137		183
Poliisocianato A-VI	200				
Poliisocianato A-VII				198	

DBTL (ppm)	100	100	100	100	100
T _g (°C)	119	i. m.	i. m.	62	54
Índice de amarelecimento após armazenagem 7d/90 °C	5,19	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
Aspecto	transp	mate ligeiro	turvo	transp	transp

i. m. impossível medir, revestimento demasiado mole e sem T_g mensurável acima da temperatura ambiente.

Os revestimentos segundo o exemplo comparativo 4-1 (adaptado do exemplo 3 da EP-A-0 943 637) apresentam um amarelecimento relativamente intenso pelo que a formulação não é adequada para a preparação de revestimentos de alta qualidade, sem amarelecimento.

Os revestimentos do exemplo 4-2 à base do poliisocianato utilizado de acordo com a presente invenção produziram, com um poliéster-poliol à base de ácidos carboxílicos alifáticos com um índice de funcionalidade OH média de 2,7 (poliol B-VII), películas muito macias e baças,

Os revestimentos segundo o exemplo comparativo 4-3 com uma poliéster à base de ácido ftálico, com uma funcionalidade de 3,4 como aglutinante conduziram, com os poliisocianatos utilizados de acordo com a presente invenção a películas turvas.

Os revestimentos segundo o exemplo comparativo 4-5 à base de ácido adípico com uma funcionalidade média de 2,7 conduziram, no caso da utilização dos poliisocianatos empregues de acordo com a presente invenção a um T_g de 54 °C.

Os revestimentos segundo o exemplo comparativo 4-4 à base de ácido adípico/ácido isoftálico de acordo com a presente invenção, com uma funcionalidade média de 2,7, no caso da utilização do poliisocianato da EP 0 693 512 B1 conduziram a um T_g de 62 °C.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o EPO não assume nenhuma responsabilidade.

Patentes de invenção citadas na descrição

- EP 0943637 A [0006] [0071]
- EP 0978523 A [0006]
- EP 0693512 A [0007]
- EP 0798299 A [0016]
- DE 1670666 A [0016]
- EP 330966 A [0048] [0051]
- EP 0377177 A [0062]
- EP 0693512 B1 [0075]

Literatura não relacionada com patentes, citada na descrição

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1992, vol. A21, 665-716 [0002]
- **Laas et al.** J. Prakt. Chem., 1994, vol. 336, 185-200 [0016] [0020]
- Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane. Carl-Hanser-Verlag, 1984, 97-98 [0037]
- Lichtschutzmittel für Lacke. Vincentz Verlag, 1996 [0040]
- Stabilization of Polymeric Materials. Springer Verlag, 1997, 181-213 [0040]

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura aglutinante contendo:
 - A) um componente poliisocianato com uma viscosidade a 23°C entre 2.000 e 150.000 mPa, um teor de NCO de 14 a 23% em peso e uma funcionalidade NCO estimada de, pelo menos, 2,8 contendo
 - A1) 40 a 80% em peso de um ou vários poliisocianatos à base de hexametilendiisocianato (HDI) com um teor de NCO de 16 a 24% em peso, assim como
 - A2) 20 a 60% em peso de um ou vários poliisocianatos à base de diisocianatos cicloalifáticos com um teor de NCO de 10 a 22% em peso,
 - B) um componente polioliol com uma funcionalidade OH média <3, uma viscosidade a 23°C de 5.000 a 150.000 mPa, assim como um índice de hidroxilo de 400 a 700 mg KOH/g que contém
 - B1) 50 a 80% em peso de um ou vários poliéster-polióis isentos de grupos éter, à base de ácidos carboxílicos aromáticos, com uma funcionalidade OH média <3, um índice de hidroxilo entre 200 e 500 mg KOH/g e um peso molecular médio de 200 a 900 g/mol, assim como
 - B2) 20 a 50% em peso de um ou vários compostos hidroxifuncionais isentos de grupos éter, diferentes dos compostos do componente B1), com uma funcionalidade OH média de, pelo menos, 1,8 e um peso molecular médio M_n entre 32 e 1.000 g/mol,
 - C) eventualmente um ou vários catalisadores
 - D) eventualmente adjuvantes e/ou aditivos.

2. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente A) apresentar uma funcionalidade NCO média entre 3 e 5.
3. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por se utilizar no componente A1) poliisocianatos HDI com grupos isocianurato e/ou iminoxadiazindiona, com uma viscosidade a 23°C entre 300 e 1.400 mPa e com um teor de grupos isocianato entre 20 e 24% em peso.
4. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por se utilizar no componente A2) poliisocianatos com grupos isocianurato à base de 2,4'-diisocianatodicilo-hexilmetano e 4,4'-diisocianatodicilo-hexilmetano com um teor de grupos isocianato entre 13 e 19% em peso.
5. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente B) apresentar uma funcionalidade OH média entre 2,0 e 2,5, uma viscosidade a 23°C de 10.000 a 70.000 mPA e um índice de hidroxilo entre 450 e 650 mg KOH/g.
6. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente B1) utilizar compostos com uma funcionalidade OH média entre 2,0 e 2,5, um índice de hidroxilo entre 200 e 400 mg KOH/g e um peso molecular médio de 200 a 750 g/mol.
7. Mistura aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por se utilizar no componente B2) compostos hidroxifuncionais com um peso molecular médio de 32 a 1.000 g/mol e uma funcionalidade OH média entre 1,8 e 6,0.

8. Processo para a preparação das misturas aglutinantes de acordo com a reivindicação 1, nas quais os componentes A) a D) são eventualmente misturados a uma temperatura elevada.
9. Revestimentos obtidos a partir das misturas aglutinantes de acordo com a reivindicação 1.
10. Substratos revestidos com revestimentos de acordo com a reivindicação 9.